

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



D 1

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01D 3/00, B01J 19/32, 37/02, 37/34		A 1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/48466 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Dezember 1997 (24.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03122		(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle et al., Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Juni 1997 (16.06.97)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, AZ, BR, CA, CN, JP, KR, KZ, MX, RU, SG, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 196 24 130.8 17. Juni 1996 (17.06.96) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BRÖCKER, Franz, Josef [DE/DE]; Schwanthalerallee 20, D-67061 Ludwigshafen (DE). FLICK, Klemens [DE/DE]; Am Bildstöckel 16, D-76863 Herxheim (DE). FREIRE ERDBRÜGGER, Cristina [DE/DE]; Franz-Bettinger-Strasse 2, D-67240 Böbenheim-Roxheim (DE). KAIBEL, Gerd [DE/DE]; Robert-Bosch-Strasse 4, D-68623 Lampertheim (DE). MEYER, Gerald [DE/DE]; Adolf-Diesterweg-Strasse 75, D-67071 Ludwigshafen (DE). MÜLLER, Hans-Joachim [DE/DE]; Pfortmüllerstrasse 52, D-67269 Grünstadt (DE). POLANEK, Peter [DE/DE]; Hammerweg 21b, D-69469 Weinheim (DE). SCHWAB, Ekkehard [DE/DE]; Berwartsteinstrasse 4, D-67434 Neustadt (DE).			

(54) Title: CATALYTIC DISTILLATION PROCESS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN DESTILLATION

(57) Abstract

The use of a catalyst package which can be produced by the vapour deposition and/or sputtering of at least one substance active as a catalyst and/or promotor on fabrics, knitted materials or foils as substrates in a catalytic distillation process in which a heterogeneous-catalytic reaction is combined with simultaneous distillation or rectification on the catalyst package.

(57) Zusammenfassung

Verwendung einer Katalysatorpackung, die herstellbar ist durch Aufdampfen und/oder Sputtern mindestens einer als Katalysator und/oder Promotor aktiven Substanz auf Gewebe, Gestricke oder Folien als Trägermaterial, in einem Verfahren zur katalytischen Destillation, bei dem eine heterogenkatalytische Reaktion mit einer gleichzeitigen Destillation oder Rektifikation an der Katalysatorpackung kombiniert ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

Verfahren zur katalytischen Destillation

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung, bei dem eine heterogen-katalytische Hydrierung mit einer Destillation oder Rektifikation an einer Katalysatorpackung kombiniert ist. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer Katalysatorpackung in Verfahren zur katalytischen Destillation.

15

Die katalytische Umsetzung von Stoffen bei gleichzeitiger destillativer Trennung der Reaktionsprodukte wird im Raffineriebereich umfangreich angewendet. Dabei werden Cracker-Ströme selektiv hydriert und aufgetrennt.

20

EP-A1-0 556 025 betrifft die selektive Hydrierung von C_5 -Strömen. Es wird die selektive Hydrierung eines C_5 -Stroms zur Herstellung von tert.-Amylmethylether (TAM) beschrieben. Bei der Hydrierung tritt wenig bis keine Sättigung der Monoolefine auf. Ein Teil der Monoolefine im Strom wird isomerisiert. Diolefine werden zu Monoolefinen hydriert, indem ein Strom aus leichtem Naphtha und Wasserstoff über eine Destillationsstruktur geleitet wird, in der ein Katalysator, der Palladiumoxid auf Aluminiumoxid enthält, enthalten ist. Der Katalysator ist dabei in eine Mehrzahl von Taschen aus Gewebe gefüllt, die durch ein Gerüst von offenmaschigem Stahldrahtgeflecht in helixförmiger Anordnung gehalten wird. Als Gewebe wird vorzugsweise Glasfasergewebe oder Teflon verwendet.

US-PS 4 443 559 betrifft eine katalytische Destillationsstruktur. Die Struktur dient sowohl als Katalysator als auch als Destillationspackung. In der Struktur ist das katalytische Material mit einer Teilchengröße im Bereich von

35

0,25 bis 1 mm in porösen Behältnissen enthalten, wie Gewebebehältnissen, Maschendraht oder polymeren Geweben. Diese Katalysatortaschen sind so in einer Matrix angeordnet, daß mindestens 70 Volumen-% an freiem Raum verbleiben, so daß sich das Katalysatorbett ausdehnen und kontrahieren kann.

5 Eine Mehrzahl von katalytischen Reaktionen wird angegeben.

US-PS 4 242 530 betrifft ein Verfahren zur Trennung von Isobuten aus C₄-Strömen. Das Isobuten wird dabei katalytisch polymerisiert bzw. dimerisiert und von dem Sumpf der Kolonne abgetrennt. Die Destillationskolonne wird 10 mit einem sauren Katalysator auf einem Träger beladen. Der Katalysator ist in Gewebetaschen eingehüllt, die wiederum von einem offenmaschigen Stahldrahtgestrick umhüllt sind. Dieser Maschendraht bildet den Träger für den Katalysator und erlaubt das Durchtreten des Dampfs durch die Katalysatortaschen. Insbesondere wird ein saurer Kationenaustauscher Festbettkatalysator 15 verwendet.

EP-A1-0 631 813 betrifft einen katalysierenden Festbettreaktor. Der Festbettreaktor besteht aus stapelartig angeordneten Packungselementen, die kissenartige Packungsteile bilden mit für das Destillationsmedium durchlässigen 20 Wänden. Diese abgeschlossenen kissenartigen Packungsteile weisen das Katalysatormaterial in Form eines Granulats auf. Das Granulat wird beispielsweise über eine vibrierende Vorrichtung von oben in die Packungselemente eingefüllt.

25 EP-B1-0 201 614 betrifft einen Reaktor zum Durchführen von heterogenen, katalysierten chemischen Reaktionen. Der Katalysator besteht dabei aus parallel zur Hauptströmungsachse des Reaktors angeordneten, gewellten Platten, deren Wellung schräg zur Hauptströmungsachse geneigt und bei benachbarten Platten entgegengesetzt gerichtet ist. Zwischen benachbarten 30 Platten wird ein bandförmiger, mindestens teilweise gewellter Katalysatorkör-

per entferbar eingefügt. Der Katalysatorkörper kann dabei beispielsweise aus Glasmetall, Drahtgeflecht oder Drahtgewirk gebildet sein. Der Katalysatorkörper kann als ganzer aus einem katalytisch wirksamen Material bestehen oder oberflächlich katalytisch aktiviert sein.

5

EP-B1-O 068 862 betrifft ein Packungsmodul für einen Katalysator mit einem geordneten Bett. Das Katalysatorbett umfaßt alternierende Lagen von ebenen und gewellten Bahnen, die zu einer Rolle aufgewickelt sind. Das Bett weist dabei Fluiddurchlässe zwischen den ebenen und gewellten Bahnen auf. Die ebene Bahn umfaßt ein gewebtes, gewirktes oder gefilztes Tuch eines textilen dochartigen Materials, das hydrophil bezüglich der Flüssigkeit in einer auszuführenden Gas-Flüssigkeits-Transferreaktion ist. Die gewellte Bahn umfaßt ein offenmaschiges Material, das hydrophob bezüglich der Flüssigkeit ist und Katalysator-Kristallite aus mindestens einem Element der VIII. Gruppe des Periodensystems enthalten kann. Die Kristallite sind dabei in der porösen Matrix dispergiert und teilweise dabei umschlossen, so daß die poröse Matrix im wesentlichen den Kontakt der Flüssigkeit mit den Kristalliten sperrt, jedoch den Kontakt zum Gas unter Flüssigkeit in Dampfform ermöglicht. Als solche Matrix wird Polytetrafluorethylen mit einem Katalysator aus Platinkristalliten beschrieben, die von Kohlenstoffpartikeln mit großer Oberfläche getragen sind. Die katalytisch aktiven Pt/C Teilchen werden dabei in Form einer wässrigen Suspension von Pt/C-Pulver auf die hydrophobe Polymermasse aufgebracht und durch Trocknen bei 60 °C bis 200 °C und anschließendes Sintern bei 365 °C fixiert. Als Gas-Flüssigkeits-Transferreaktion wird der Wasserstoffisotopenaustausch zwischen Wasserstoffgas und flüssigem Wasser angeführt.

EP-B1-O 433 223 betrifft Katalysatorkörper und einen Reaktor für heterogene Reaktionsführung. Der Katalysatorkörper weist dabei eine Trägerstruktur in Form statischer Mischerelemente auf, welche aus einem Metallskelett geformt

sind oder aus einer Keramikschicht bestehen können. Auf diese Trägerstruktur ist eine Washcoat-Beschichtung aufgebracht. An der Oberfläche der Washcoat-Beschichtung befindet sich der eigentliche Katalysator. Die Trägerstruktur kann aus einem Stück bestehen. Spezifische heterogene katalytische Reaktionen sind nicht beschrieben.

Washcoat-beschichtete Katalysatorkörper neigen bei mechanischer Beanspruchung zur Zerstörung der aufgetränkten Schichten, die sich aufgrund mangelhafter Haftfestigkeit ablösen können.

10

Bei den Katalysatoren mit granulierten Katalysatorschüttungen in Packungselementen wie Gewebetaschen tritt Abrieb auf, insbesondere beim Befüllen der katalytischen Destillationsvorrichtung sowie bei Stößen während des Betriebs. Zudem treten in Schüttungen höhere Druckverluste als in der 15 Umgebung auf, was zu schlechter radialer Vermischung im Reaktor, zu inhomogenen Konzentrationsprofilen und häufig zu unerwünschtem Schlupf führt.

20 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Katalysators für die katalytische Destillation, bei der eine heterogen-katalytische Reaktion mit einer Destillation oder Rektifikation an einer Katalysatorpackung kombiniert ist.

25 Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines geeigneten Katalysatorsystems für die katalytische Destillation, das die vorstehend genannten Nachteile vermeidet.

30 Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Reaktors zur katalytischen Destillation, in dem die Katalysatorpackung einfach austauschbar ist.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur katalytischen Hydrierung.

Die Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung einer 5 Katalysatorpackung, die herstellbar ist durch Aufdampfen und/oder Sputtern mindestens einer als Katalysator und/oder Promotor aktiven Substanz auf Gewebe, Gestricke oder Folien als Trägermaterial, in einem Verfahren zur katalytischen Destillation, bei dem eine heterogen-katalytische Reaktion mit einer gleichzeitigen Destillation oder Rektifikation an der Katalysatorpackung 10 kombiniert ist. Bevorzugte Ausführungsformen gehen aus den Unteransprüchen hervor. Zudem werden die Aufgaben gelöst durch einen Reaktor zur katalytischen Destillation, der eine Destillationskolonne umfaßt, die mit einer wie vorstehend beschriebenen Katalysatorpackung gepackt ist. Weiterhin werden die Aufgaben gelöst durch ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung 15 unter Verwendung der Katalysatorpackung.

Trägermaterial

Als Trägermaterial für die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren 20 können eine Vielzahl von Folien, Gesticken und Geweben, wie auch Gewirken eingesetzt werden. Als Drahtgewebe kommen gemäß einer Ausführungsform der Erfindung Gewebe aus webbaren Metalldrähten, wie Eisen, Federstahl, Messing, Phosphorbronze, Reinnickel, Monel, Aluminium, Silber, Neusilber, Nickel, Chromnickel, Chromstahl, nicht rostenden, säurebeständigen 25 und hochhitzebeständigen Chromnickelstählen sowie Titan in Betracht.

Ebenfalls können Gewebe aus anorganischen Materialien verwendet werden, wie aus Al_2O_3 und/oder SiO_2 .

Auch synthetische Drähte und Gewebe aus Kunststoffen sind gemäß einer Ausführungsform der Erfindung einsetzbar. Beispiele sind Polyamide, Polyester, Polyvinyle, Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen und andere zu Geweben verarbeitbare Kunststoffe.

5

Bevorzugte Trägermaterialien sind Metallfolien oder Metallgewebe, wie beispielsweise Edelstähle mit den Werkstoffnummern 1.4767, 1.4401, 2.4610, 1.4765, 1.4847, 1.4301 usw. Die Bezeichnung dieser Werkstoffe mit den genannten Werkstoffnummern folgt den Angaben der Werkstoffnummern in der "Stahleisenliste", herausgegeben vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute, 8. Auflage, Seiten 87, 89 und 106, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 1990. Der Werkstoff der Werkstoffnummer 1.4767 ist auch unter dem Namen Kanthal bekannt.

15 Die Metallfolien und Metallgewebe eignen sich besonders gut, da sie vor der Beschichtung mit katalytischen aktiven Verbindungen bzw. Promotoren durch eine Temperung an der Oberfläche aufgerauht werden können. Dazu werden die metallischen Träger bei Temperaturen von 400 bis 1100 °C, vorzugsweise 800 bis 1000 °C für 0,5 bis 24 Stunden, vorzugsweise 1 bis 20 10 Stunden in sauerstoffhaltiger Atmosphäre wie Luft erhitzt. Durch diese Vorbehandlung kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Aktivität des Katalysators gesteuert bzw. erhöht werden.

Beschichtung der Katalysatorträger

25

Die erfindungsgemäß verwendbaren Katalysatorträger, insbesondere die Gewebe, Gestricke und Folien können mittels einer Vakuumaufdampftechnik mit "dünnen Schichten" von katalytisch aktiven Verbindungen und Promotoren beschichtet werden. Als "dünne Schichten" werden Belegungen im 30 Dicken- bereich zwischen wenigen Å (10^{-10} m) und maximal 0,5 µm bezeich-

net. Als Vakuumaufdampftechniken können erfundungsgemäß verschiedene Verfahren angewendet werden. Beispiele sind die thermische Verdampfung, die Flash-Verdampfung, die Kathodenersteräubung (Sputtern) sowie die Kombination von thermischer Verdampfung und Kathodenersteräubung. Die thermische Verdampfung kann dabei durch direkte oder indirekte elektrische Beheizung erfolgen.

Eine Verdampfung mittels Elektronenstrahl kann ebenfalls erfundungsgemäß eingesetzt werden. Dazu wird die zu verdampfende Substanz in einem wassergekühlten Tiegel mit einem Elektronenstrahl oberflächlich so stark erhitzt, daß selbst hochschmelzende Metalle und Dielektrika verdampft werden. Durch gezielte Zusätze geeigneter Mengen reaktiver Gase zum Restgas können gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beim Schichtaufbau durch Aufdampftechniken chemische Reaktionen bewirkt werden. Durch geeignete Reaktionsführung können somit Oxide, Nitride oder Carbide auf dem Träger erzeugt werden.

Mit dem erfundungsgemäßen Verfahren können die Träger, insbesondere die Gewebe, Gestricke und Folien in einer Vakuumbedampfungsanlage diskontinuierlich oder kontinuierlich bedampft werden. Beispielsweise erfolgt die Bedampfung, indem die aufzubringende katalytisch aktive Komponente bzw. Verbindung, beispielsweise ein Edelmetall, im Vakuum bei 10^{-2} bis 10^{-10} Torr, vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-8} Torr mittels eines Elektronenstrahls so stark erhitzt wird, daß das Metall aus dem wassergekühlten Tiegel heraus verdampft und sich auf dem Träger niederschlägt. Das Trägergewebe wird dabei zweckmäßigerweise so angeordnet, daß ein möglichst großer Teil des Dampfstroms auf dem Träger kondensiert. Durch eine eingebaute Wickelmaschine können die Gewebe, Gestricke und Folien dabei kontinuierlich beschichtet werden. Erfundungsgemäß bevorzugt ist das kontinuierliche Sputtern in einer air to air-Anlage.

Geignete Parameter und Bedingungen der Vakuumaufdampftechniken können beispielsweise dem "Handbook of Thin Film Technology", Verlag Maissel und Glang, McGraw Hill, New York, 1970, "Thin Film Processes" von J.L. Vossen und B. Kern, Academic Press, New York, sowie der EP-A0 5 198 435 entnommen werden. Aus EP-A2-0 198 435 geht die Herstellung eines Katalysatornetzpackets durch Bedampfung von Edelstahlgewebe mit Platin bzw. Platin und Rhodium hervor.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Katalysatoren durch Vakuumaufdampftechniken sollen möglichst ungeordnete und gestörte polykristalline Teilchen auf dem Träger erzeugt werden, bei denen sich der überwiegende Teil der Atome in der Oberfläche befindet. Somit unterscheidet sie sich von den bekannten Aufdampftechniken in der Optik- und Elektroindustrie, bei denen eine hohe Reinheit der Träger- und Aufdampfmaterialien sichergestellt 10 15 werden muß und eine vorbestimmte Kondensationstemperatur am Träger sowie eine bestimmte Aufdampfrate eingestellt werden muß.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können ein oder mehrere katalytisch aktive Verbindungen bzw. Promotoren aufgedampft werden.

20 Die Beläge liegen gemäß einer Ausführungsform der Erfindung vorzugsweise im dicken Bereich von 0,2 nm bis 100 nm, besonders bevorzugt 0,5 nm bis 20 nm.

25 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden als katalytisch aktive Verbindungen die Elemente der I. und/oder VII. und/oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente verwendet. Promotoren können erfindungsgemäß beispielsweise ausgewählt sein aus den Elementen der IV., V., VI. Hauptgruppe sowie der II., III., VI., VII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. 30

Als Promotoren werden gemäß einer Ausführungsform der Erfindung seltene Erdmetalle verwendet.

Beispiele erfindungsgemäßer katalytisch aktiver Elemente sind Kupfer, Silber, 5 Gold, Rhenium, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium und/oder Platin sowie Gemische dieser Elemente. Beispiele für Promotoren sind Blei, Zinn, Silicium, Zink, Cadmium, Titan, Zirkonium und deren Gemische.

Das beschichtete Trägermaterial kann nach dem Beschichten getempert werden, 10 beispielsweise ein mit Palladium beschichtetes Trägermaterial bei Temperaturen von 200 bis 800 °C, vorzugsweise 300 bis 700 °C für 0,5 bis 2 Stunden.

Nach der Herstellung des Katalysators kann dieser, falls erwünscht oder 15 erforderlich, mit Wasserstoff bei Temperaturen von 20 bis 250 °C, vorzugsweise 100 bis 200 °C reduziert werden. Diese Reduktion kann auch vorzugsweise im Reaktor selbst durchgeführt werden.

Statt eines Promotors kann auch ein Inhibitor aufgedampft werden, falls dies 20 für die jeweilige katalytische Destillation erforderlich ist.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung können die Katalysatoren systematisch aufgebaut werden, beispielsweise in einer Bedampfungsanlage mit mehreren verschiedenen Verdampfungsquellen. So kann beispielsweise 25 zunächst eine Oxidschicht oder durch reaktives Verdampfen eine Haftschicht auf den Träger aufgebracht werden. Auf diese Grundschicht lassen sich katalytisch aktive Komponenten und Promotoren in mehreren Wechselschichten aufdampfen. Durch Einlaß eines reaktiven Gases in den Rezipienten bei der Aufdampfung können Promotorschichten aus Oxiden und anderen Ver-

bindungen erzeugt werden. Auch Temperschritte können zwischen/oder nachgeschaltet werden.

Die erfindungsgemäß durch Aufdampfen hergestellten Katalysatoren, insbesondere Katalysatorgewebe, Katalysatorgestricke und Katalysatorfolien weisen eine sehr gute Haftfestigkeit der katalytisch aktiven Verbindungen bzw. Promotoren auf. Deshalb können sie verformt, geschnitten und beispielweise zu monolithischen Katalystorelementen verarbeitet werden, ohne daß sich die katalytischen aktiven Verbindungen bzw. Promotoren ablösen. Aus den erfindungsgemäßen Katalysatorgeweben, Katalysatorgestricken und Katalysatorfolien lassen sich beliebig geformte Katalysatorpackungen für eine Reaktionskolonne bzw. Destillationskolonne herstellen. Es lassen sich Katalysatorpackungselemente mit unterschiedlichen Geometrien herstellen, wie sie aus der Destillations- und Extraktionstechnik bekannt sind. Beispiele vor teilhafter erfindungsgemäßer Katalysatorpackungsgeometrien die den Vorteil eines geringen Druckverlusts im Betrieb bieten, sind solche der Bauart Montz A 3 und Sulzer BX, DX und EX. Ein Beispiel einer erfindungsgemäßen Katalysatorgeometrie aus Katalysatorfolien bzw. Katalysatorstreckmetallfolien sind die des Typs Montz BSH.

20

Die pro Volumeneinheit verarbeitete Katalysatormenge, insbesondere Katalysatorgewebemenge, Katalysatorgestrickmenge bzw. Katalysatorfolienmenge läßt sich in einem weiten Bereich steuern, wodurch sich eine unterschiedliche Größe der Öffnungen bzw. Kanalbreiten im Katalysatorgewebe, Katalysatorgestrick bzw. in der Katalysatorfolie ergibt. Durch entsprechende Auswahl der Menge an Katalysatorgewebe, Katalysatorgestrick bzw. Katalysatorfolie pro Volumeneinheit kann der maximale Druckverlust im Destillationsreaktor eingestellt werden und somit der Katalysator an experimentelle Vorgaben angepaßt werden.

30

Vorzugsweise weist der erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator eine Monolith-Form auf, wie sie beispielsweise beschrieben ist in EP-A2-0 564 830. Weitere geeignete Katalysatoren sind beschrieben in der EP-A1-0 218 124 und der EP-A1-0 412 415.

5

KATALYTISCHE DESTILLATION

Die erfindungsgemäßen Katalysatorpackungen können in katalytischen Destillationsreaktionen eingesetzt werden. Durch Einstellung der Katalysatordichte 10 pro Volumen durch entsprechende Formung der Katalysatorpackung, etwa in Monolithen, kann das gewünschte Druckprofil in der katalytischen Destillationsvorrichtung eingestellt werden. Durch die Menge der aufgedampften katalytisch aktiven Verbindungen bzw. Promotoren bzw. Inhibitoren kann das 15 gewünschte Maß an Reaktivität des Katalysators für die jeweilige Umsetzung eingestellt werden. Die katalytische Reaktion wird während einer gleichzeitig stattfindenden Destillation oder Rektifikation des Reaktionsgemisches an einer Katalysatorpackung durchgeführt, wie sie vorstehend beschrieben ist.

Unter "katalytische Destillation" versteht man eine chemische Reaktion, die 20 in einer geeigneten Vorrichtung kombiniert ist mit einer Destillation oder Rektifikation. Die Umsetzung wie auch die Destillation oder Rektifikation erfolgen im wesentlichen gleichzeitig an einer heterogenen Katalysatorpackung, die die chemische Reaktion katalysiert. Bei der chemischen Reaktion werden chemische Verbindungen an der Katalysatorpackung umgewandelt in 25 andere chemische Verbindungen, beispielsweise durch Aufnahme von anderen chemischen Verbindungen, wie etwa durch Aufnahme von Wasserstoff bei der Hydrierung. Die chemische Reaktion an der Katalysatorpackung läuft dabei heterogen ab. Die chemische Reaktion läuft derart ab, daß mindestens eine Komponente, die im Reaktionsgemisch bei der Umsetzung vorliegt, bei 30 bzw. unmittelbar nach der Umsetzung abdestilliert wird aus dem Reaktions-

gemisch. Es erfolgt also gleichzeitig eine chemische Umsetzung und eine Stofftrennung. Die bei der chemischen Umsetzung anfallenden Reaktionsprodukte können dabei abdestilliert werden, oder im Sumpf der Destillation anfallen.

5

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden zwei unterschiedliche chemische Verbindungen an der Katalysatorpackung zu mindestens einer weiteren chemischen Verbindung umgesetzt. Dies ist beispielsweise bei der Hydrierung der Fall.

10

KATALYTISCHE HYDRIERUNG

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Hydrierung. Die Hydrierung wird dabei während einer gleichzeitig stattfindenden Destillation oder Rektifikation eines Hydriergemisches in einer Katalysatorpackung durchgeführt, wie sie vorstehend beschrieben ist.

REAKTOR

20 Die Erfindung betrifft ebenfalls einen Reaktor zur katalytischen Destillation, der eine Destillationskolonne umfaßt, die gepackt ist mit einer Katalysatorpackung, wie sie vorstehend beschrieben. Dieser Reaktor kann für die vorstehend beschriebenen Reaktionen verwendet werden. Er weist den Vorteil auf, daß kein Abrieb der Katalysatorpackung beim Befüllen und beim Betrieb des Reaktors auftritt, daß die Katalysatorpackungen einfach ausgetauscht werden können und ein Betrieb des Reaktors mit einem minimalen Druckverlust möglich ist.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

30

BEISPIEL 1:

Drahtgewebe in Leinenbindung aus dem Werkstoff Nr. 1.4767 mit einer Maschenweite von 0,18 m und einem Drahtdurchmesser von 0,112 mm 5 wurde 5 Stunden bei 900 °C an der Luft erhitzt. Anschließend wurde das so behandelte Trägergewebe in einer Elektronenstrahlbedampfungsanlage beidseitig mit 6 nm Palladium bedampft. Die Schichtdicke wurde mittels eines Schwingquarzes gemessen und die Aufdampfrate mit dem Schwingquarz gesteuert. Die aufgedampfte Palladiummenge betrug 138 mg/m². Aus diesem 10 Katalysatorgewebe wurden monolithische Körper geformt. Dazu wurde mittels einer Zahnradwalze ein Teil des Gewebes gewellt. Dieses gewellte Gewebe wurde mit glattem Gewebe zusammengelegt und aufgewickelt. Man erhielt so monolithische Formkörper, die durch Punktschweißen gefestigt wurden.

15 Es wurden sodann 2 Katalysatormonolithe von je 20 cm Höhe und 2 cm Durchmesser aus 0,112 m² Katalysatorgewebe gefertigt und mit einer Gewebedichte von 1,79 m²/l entsprechend 0,247 g Pd/l in eine katalytische Destillationseinrichtung eingebaut.

20 BEISPIEL 2:

Ein glattes Edelstahlgewebe (Werkstoff Nr. 1.4767) mit einer Maschenweite von 180 μ und einem Drahtdurchmesser von 110 μ wurde im Ultraschallbad gereinigt und anschließend 7 Stunden bei 900 °C an der Luft getempert. 25 Ein 20 cm breiter Gewebestreifen wurde auf die in einer Ultrahochvakuum-Bedampfungsanlage installierte Wickelvorrichtung aufgespannt und anschließend kontinuierlich bei einem Druck von 10⁻⁶ mbar mit 2 nm Pd bedampft. Durch Rückspulen des Gewebes wurde dieses in einem zweiten Bedampfungsschritt mit 0,7 nm Bi belegt. Nach dem Aufdampfen wurde das Katalysatorvorprodukt 30 Minuten bei 600 °C in einer Elektromuffel formiert.

Dazu wurde der Temperofen in 40 Minuten auf 600 °C aufgeheizt, 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und dann abgeschaltet. Nach dem Erkalten wurde der Katalysator aus der Muffel entnommen und zu einem Monolithen verformt. Hierzu wurden 41,5 cm glattes Gewebe mit einer Zahnradwalze wellenartig verformt und mit 38 cm glattem Gewebe zusammengelegt und aufgerollt. Man erhielt so einen Monolithkatalysator mit einem Volumen von 67 cm³.

PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Verwendung einer Katalysatorpackung, die herstellbar ist durch Aufdampfen und/oder Sputtern mindestens einer als Katalysator und/oder Promotor aktiven Substanz auf Gewebe, Gestricke oder Folien als Trägermaterial, in einem Verfahren zur katalytischen Destillation, bei dem eine heterogen-katalytische Reaktion mit einer gleichzeitigen Destillation oder Rektifikation an der Katalysatorpackung kombiniert ist.
- 10 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorpackung aus mindestens einem Monolithen besteht, der aus dem Gewebe, Gestrick oder der Folie, die vorzugsweise in Form eines Bandes vorliegen, gebildet wird.
- 15 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewebe, Gestrick bzw. die Folie aus Metall, vorzugsweise aus Edelstahl besteht.
- 20 4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewebe, Gestrick oder die Folie vor dem Aufdampfen und/oder Sputtern für 0,5 bis 24 Stunden, vorzugsweise 1 bis 10 Stunden in sauerstoffhaltiger Atmosphäre auf eine Temperatur im Bereich von 400 bis 1100 °C, vorzugsweise 800 bis 1000 °C erhitzt wird.
- 25 5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewebe, Gestrick oder die Folie aus anorganischem Material oder Kunststoff besteht.

6. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die als Katalysator aktiven Substanzen ausgewählt sind aus den Elementen der I. und/oder VII. und/oder VIII. Nebengruppe und/- oder die Promotoren ausgewählt sind aus den Elementen der IV., V., VI. Hauptgruppe, II., III., VI., VII. Nebengruppe, des Periodensystems der Elemente.
5
7. Reaktor zur katalytischen Destillation, bei der eine heterogen-katalytische Reaktion mit einer Destillation oder Rektifikation an einer Katalysatorpackung kombiniert ist, umfassend eine Destillationskolonne, die gepackt ist mit einer Katalysatorpackung, wie sie in einem der vorstehenden Ansprüche beschrieben ist.
10
8. Verwendung des Reaktors nach Anspruch 7 für die katalytische Destillation gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/03122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 B01D3/00 B01J19/32 B01J37/02 B01J37/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 564 830 A (BASF AG) 13 October 1993 cited in the application see the whole document ---	1-8
A	EP 0 412 415 A (BASF AG) 13 February 1991 cited in the application see the whole document ---	1-8
A	EP 0 556 025 A (CHEMICAL RES & LICENSIN) 18 August 1993 cited in the application see abstract; claims 1-3 see page 4, line 42 - line 51 see page 5, line 1 - line 5 -----	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

23 September 1997

Date of mailing of the international search report

01.10.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Lapeyrere, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/03122

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0564830 A	13-10-93	DE 4209631 A CA 2090930 A DE 59300732 D ES 2078077 T JP 6039297 A	30-09-93 26-09-93 16-11-95 01-12-95 15-02-94
EP 0412415 A	13-02-91	DE 3926561 A ES 2043198 T US 5063194 A	14-02-91 16-12-93 05-11-91
EP 0556025 A	18-08-93	AU 654757 B AU 3280393 A BR 9300505 A CA 2089113 A JP 5294851 A	17-11-94 12-08-93 17-08-93 11-08-93 09-11-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03122

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 B01D3/00 B01J19/32 B01J37/02 B01J37/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 B01D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 564 830 A (BASF AG) 13. Oktober 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	EP 0 412 415 A (BASF AG) 13. Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	EP 0 556 025 A (CHEMICAL RES & LICENSIN) 18. August 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche 1-3 siehe Seite 4, Zeile 42 - Zeile 51 siehe Seite 5, Zeile 1 - Zeile 5 -----	1-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die gezeigt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. September 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01.10.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lapeyrere, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03122

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0564830 A	13-10-93	DE 4209631 A CA 2090930 A DE 59300732 D ES 2078077 T JP 6039297 A	30-09-93 26-09-93 16-11-95 01-12-95 15-02-94
EP 0412415 A	13-02-91	DE 3926561 A ES 2043198 T US 5063194 A	14-02-91 16-12-93 05-11-91
EP 0556025 A	18-08-93	AU 654757 B AU 3280393 A BR 9300505 A CA 2089113 A JP 5294851 A	17-11-94 12-08-93 17-08-93 11-08-93 09-11-93